

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-63288

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 1/24  
3/06  
3/18

識別記号

庁内整理番号  
7174-2H  
7174-2H  
7174-2H

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 同調エンボスを有する化粧シートの製造法

⑯ 発明者 梅谷隆至

坂戸市千代田4-7-29-704

⑰ 特 願 昭55-138401

⑰ 出 願 人 大日本印刷株式会社

⑱ 出 願 昭55(1980)10月3日

東京都新宿区市谷加賀町1丁目  
12番地

⑲ 発明者 白井公一

東京都杉並区南荻窪2-9-4

⑳ 代理人 弁理士 小西淳美

PTO 2004-0969

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1 発明の名称

同調エンボスを有する化粧シートの製造法

2 特許請求の範囲

(1) 一層以上からなる熱可塑性フィルム上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、紫外線を照射し該樹脂を硬化させて積層体を製造するにあたり、上記樹脂と接する熱可塑性フィルム面に予め上記樹脂の硬化程度を変化させる薬剤を含有する印刷インキ及びまたは紫外線の照射効率を変化させる物質を含有する印刷インキにてパターン層を設けておくことにより、紫外線を照射して上記樹脂を硬化させる際にパターン層と同調した硬化程度の異なる部分を生じせしめ、紫外線照射と同時にまたはその後で加熱延伸するかまたは加熱自己収縮させることを特徴とする同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

(2) 前記紫外線硬化性樹脂の硬化程度を変化させる薬剤が、重合熱止剤、重合促進剤及び光障

始剤の少なくとも一つである特許請求の範囲第1項記載の同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

(3) 前記紫外線硬化性樹脂の硬化程度を変化させる薬剤が、該樹脂中に含まれる重合促進剤およびあるいは光開始剤の抑制剤である特許請求の範囲第1項記載の同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

(4) 前記抑制剤が金属キレート化剤、有機酸、カルボキシル基を持つアクリレート of の少なくとも一種である特許請求の範囲第3項記載の同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

(5) 前記金属キレート化剤がN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩である特許請求の範囲第4項記載の同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

(6) 前記紫外線の照射効率を変化させる物質が、紫外線遮蔽物質、紫外線吸収剤及び紫外線反射剤の少なくとも一つである特許請求の範囲第1項記載の同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

(7) 前記熱可塑性フィルムがポリ塩化ビニル樹脂からなり、しかも上記紫外線硬化性樹脂がウレタンアクリレートオリゴマーを一成分とした特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載の同調エンボスを有する化粧シートの製造法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、同調エンボス模様を有する化粧シートの製造法に関するものである。

家具あるいは壁材・床材等の内装材または外装材、あるいはこれらの要装材として用いられる化粧材には同調エンボス模様、すなわち絵柄と同調した浮彫りないし凹凸模様を有することが装飾上あるいは実在感を高める上で特に好まれる。従来より、紫外線硬化性樹脂を使用して化粧材に同調エンボスを施す方法としてはおおよそ以下のような手法が知られている。

(1) 使用する紫外線硬化性樹脂の硬化程度を変える働きのある薬剤にて基材上にパターン等を設け、その面に接触するように紫外線硬化性樹脂を設け、紫外線を照射することにより、

パターンに同調して硬化が遅延する部分を凹にしたり、硬化を早めた部分を凸としたりする方法（特公昭49-28262、同49-35405、同50-19288、特開昭48-8376、同52-6757等）。

(2) 基材に紫外線硬化性樹脂を塗布し紫外線を照射させるにあたり、紫外線の照射効率を変化させるパターン層等を利用し、パターンに同調して硬化程度の異なる部分を設け同調エンボスとする方法（特公昭49-29950、同51-33457、特開昭47-35025、同51-111864、同52-145462等）。

(3) 基材に紫外線硬化性樹脂と滴れの悪い薬剤でパターンを設けておき、上から紫外線硬化性樹脂を塗布し、パターンの部分で該樹脂をはじかせる方法（特公昭53-17924）等。しかしながら上述した(1)～(3)の方法では、いずれも紫外線硬化性樹脂層自体に凹凸を付与する方法であり紫外線硬化性樹脂の塗布厚さが薄いと目的とした凹凸効果に優れた化粧シートを

得ることができないという欠点があつた。本発明者らは、上記欠点を改善することを目的とし、高価な光硬化性樹脂をできるだけ少量使用し、かつ凹凸効果の高い同調エンボスを有する化粧シートを製造すべく鋭意研究した結果、紫外線硬化性樹脂層と使用する熱可塑性フィルムに凹凸を付与し、紫外線硬化性樹脂の塗布厚さが薄くても、凹凸効果に優れた化粧シートを製造できることを見い出して本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、一層以上からなる熱可塑性フィルム上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、紫外線を照射し該樹脂を硬化させて積層体を製造するにあたり、上記樹脂と接する熱可塑性フィルム面に予め上記樹脂の硬化程度を変化させる薬剤を含有する印刷インキ及びまたは紫外線の照射効率を変化させる物質を含有する印刷インキにてパターン層を設けておくことにより、紫外線を照射して上記樹脂を硬化させる際にパターン層と同調した硬化程度の異なる部分を生じせしめ、紫外線照射と同時にまたはその後で加

熱延伸するかまたは加熱自己収縮させることを特徴とする同調エンボスを有する化粧シートの製造法を要旨とする。

以下、上記の本発明について詳細に説明する。

まず、本発明により化粧シートを製造するには少くとも一層以上からなる熱可塑性フィルムを使用し、これに使用する紫外線硬化性樹脂の硬化程度を変化させる薬剤を含有する印刷インキにてパターン層を設け、このパターン面に接触するように紫外線硬化性樹脂層を設けた積層体を用意する。

ここで用いられる熱可塑性フィルムとはポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ酢酸ビニル系、ポリビニルアルコール系、ビニルアセタール系、スチロール系、メタクリル系、フッ素系、ポリアミド系、アセタール系、ポリカーボネート系樹脂や繊維系プラスチック等が使用できるが、特に好ましいものとしてポリ塩化ビニル系樹脂があげられる。これらは単独もしくは積層体として用いられる。さらに好ましくは厚さ

が $0.3 \sim 0.5$ 程度である。更に、詳しくは後述するが、自己収縮加工を行うものについては、自己収縮率が加熱時に $10\%$ 以上、より好ましくは $5\%$ 以上であるものが良い。

次に紫外線硬化性樹脂とその硬化程度を変化させる薬剤であるが、これは前述した公知の特許等に記述されているものが利用できる。

上記の薬剤として重合禁止剤を用いる場合は、たとえば、 $\alpha$ -エチルアントラキノン、 $\beta$ -メチルアントラキノン、 $\alpha$ -ナフトキノン、セチルアミン、ラウリルアミン、トリエチレンテトラミン、 $N$ -フェニルジエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、マグネシウム- $N$ -ニトロソ- $P$ -トリルヒドロキシルアミン、アルミニウム- $N$ -ニトロソフェニルアミン、 $N$ -メチルシフェニルアミン、ステアリルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、 $N$ - $N$ -ジ- $n$ -ブチルエタノールアミン、トリメチルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン- $\alpha$ -セ-ブチルカテコール、フェニールヒドラジン、メトキシヒドロキノン、 $N$ -メチルジエタノ-

ールアミン、 $N$ - $N$ -ジメチルベンジルアミン、 $\alpha$ -セ-ブチルカテコール、 $P$ -ニトロアセトフェノン、ホモカテコール、 $1$ 、 $2$ 、 $\alpha$ -トリヒドロキシベンゼン等があげられる。また、薬剤として重合促進剤を用いる場合は、たとえば、トリ(モノ、ジ)エタノールアミン、ミヒラーケトン類、エチル- $\alpha$ -ジメチルアミノベンゾエート、 $\gamma$ -(ジメチルアミノ)エチルベンゾエートなどのアミン化合物があげられ、さらに薬剤として光開始剤を用いる場合は、たとえば、イオウ化合物、アゾ化合物、有機過酸化物、色素類、カルボニル化合物すなわちベンゾイルアルキルエーテル、ベンゾフェノン、ベンジル、ミヒラーケトン類、メチル・オルソベンゾイルベンゾエート、クロロチオキサントン、 $2$ 、 $2$ -ジエトキシアセトフェノン、 $2$ -メチルチオキサントン、 $2$ 、 $2$ -ジメトキシ-、 $2$ -フェニルアセトフェノン、 $2$ -イソプロピルチオキサントン等があげられる。又、紫外線硬化性樹脂が重合促進剤及びあるいは光開始剤を含有している場合に、これら重合促進剤や光開始剤の抑

制剤を上記の薬剤として用いてもよい。ここに於いて光重合開始剤や光重合促進剤の抑制剤とは、該光重合開始剤や光重合促進剤を多量に混入した紫外線硬化性樹脂の安定剤として使用されているものがこれらの作用を有し、金属キレート化剤や有機酸、カルボキシル基をもつアクリレートなどが有効であるが、カルボキシル基をもつアクリレートは多量に、たとえば紫外線硬化性樹脂 $100$ 重量部に対し $5 \sim 50$ 重量部必要であり、印刷インキ中に少量混合する程度では効果が少ない。カルボン酸などの有機酸では紫外線硬化性樹脂 $100$ 重量部に対し $0.1 \sim 10$ 重量部必要であり、印刷インキ化も無理ではないが非常に困難であり、やはり効果に乏しい。上記に於いて抑制剤として最も効果があるのは金属キレート化剤であり、種類にもよるが紫外線硬化性樹脂 $100$ 重量部に対して

$0.01 \sim 5$ 重量部、好ましくは $0.05 \sim 1$ 重量部で効果があり、印刷インキ中にインキ全体の $0.1 \sim 10\%$ 、好ましくは $1 \sim 5\%$ 混入するだけで、光重合開始剤や光重合促進剤を含有

する紫外線硬化性樹脂の硬化を著しく抑制する作用がある。

金属キレート化剤としては蓚酸、コハク酸、マロン酸、シトラコン酸、クエン酸、酒石酸、イソクエン酸、ビルビン酸、グリコール酸、チオグリコール酸、ジグリコール酸などの脂肪族カルボン酸、サリチル酸、マンデル酸、安息香酸、サリチルアルデヒド、クロモトローブ酸などの芳香族カルボン酸あるいはアルデヒドの他、 $\delta$ -オキシキノリン、アセチルアセトン、ジメチルグリオキシム、 $1$ 、 $10$ -フェナントロリン及びその誘導体、ベンゾイルアセトン、 $2$ 、 $2$ -ビピリジル、ジメチルジチオカルバミン酸などの $1$ 種または $3$ 種以上を混合使用する事も可能である。更に $N$ -ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩を使用すると、印刷インキとしても安定性があり有用である。

また、紫外線硬化性樹脂の硬化程度を変化させる薬剤に代えて、紫外線の照射効率を変化させる物質を含有するインキでパターン層を形成することもできる。これらの物質としては例え

ば紫外線遮蔽物質としてカーボンブラック、チタン白のような比較的濃色の隠蔽力を有する顔料があげられ、紫外線吸収物質としてベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類等の紫外線領域に吸収波長をもつ紫外線吸収剤があげられ、また、紫外線反射剤として、アルミニウム、亜鉛、亜、真チタニウム、ステンレス等の金属あるいは合金又は螢光増白剤などがあげられる。上述した薬剤は使用する紫外線硬化性樹脂との組み合わせにより、より良好な効果をあげるものを必要に応じて選択使用すれば良い。

上記した薬剤もしくは物質を含有する印刷インキにて熱可塑性フィルムにパターンを設ける手段としては、<sup>シ</sup>セルクスクリーン印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等があげられる。

又、本発明に用いる紫外線硬化性樹脂としては、ケイ皮酸残基、シンナミリデン残基、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ケトン残基、クマリン残基、アントラセン残基、ベンゾフェノン残基、スチルベン残基などを感光基としてもち、これらの基の光

二量化反応により架橋・不溶化反応を生じる光二量化型樹脂類；ジアゾニウム塩残基、キノンジアジド残基、アジド残基、ジチオカーバメート残基、ベンゾイン残基等の光分解により格解度の変化、あるいは水素引き抜き反応、二重結合への挿入反応、カップリング反応などの機構で架橋不溶化する光分解型樹脂類；アクリロイル基、アリル基、ビニル基の光ラジカル重合、エポキシ基の光開環重合、ビニル基への活性水素の付加重合反応などを利用し重合、架橋硬化する光重合型樹脂類があげられる。(フアインケミカル誌、Vol 7 (第23) 1978, 12, 10 M C 社発行参照)

これら紫外線硬化性樹脂類のうち、ポリ塩化ビニル系熱可塑性フィルムを使用した場合、密着性が良好な為、ウレタンアクリレートオリゴマーを一成分としてもつ光重合型樹脂類が好ましいものとしてあげられ、この時該樹脂の硬化程度を変化させる薬剤として上記したキレート化剤類、有機酸類が有効であり、特にキレート化剤のN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミ

ンアルミニウム塩が好ましい例としてあげられる。尚、本発明において紫外線硬化性樹脂の塗布量は3~25g/㎡であることが好ましい。

ここで本発明により凹凸が形成されるのは、紫外線硬化性樹脂が部分的にパターンに同調して硬化が抑制されたりあるいは促進されると同時にあるいはその後加熱延伸あるいは又加熱自己収縮させることにより以下の様な挙動を示すのである。

(1) 第1図(A)に示す如く、熱可塑性フィルム1の上に所定の印刷模様2を設け、この際該模様中の一部2Aを紫外線硬化性樹脂3の硬化程度を変化させる薬剤を含有する印刷インキ及びまたは紫外線の照射効率を変化させる物質を含有する印刷インキによるパターンとし、さらにその上に紫外線硬化性樹脂3を塗布してなる積層体に紫外線を照射し、これと同時に又はこの後で加熱延伸すると第1図(B)に示す如く、紫外線硬化樹脂層3の硬化が抑制されていたりあるいは硬化が遅れている部分と、それに対応する部分の熱可塑性フィルムが他

部分より延びて薄くなり凹部となる。尚、第1図(B)では部分2Aに対応する部分の硬化が抑制されているかあるいは遅れている場合を例示する。

(2) 第2図(A)に示す如く、自己収縮性の熱可塑性フィルム1Aの上に所定の印刷模様2を設け、この際該模様中の一部1Aを紫外線硬化性樹脂3の硬化程度を変化させる薬剤を含有する印刷インキ及びまたは紫外線の照射効率を変化させる物質を含有する印刷インキによるパターンとし、さらにその上に紫外線硬化性樹脂3を塗布してなる積層体に紫外線を照射し、これと同時に又はこの後で加熱自己収縮させると、第2図(B)に示す如く、紫外線硬化樹脂層3の硬化が抑制されたりあるいは硬化が遅れている部分とそれに対応する部分の熱可塑性フィルムが他の部分よりも収縮し凸部となる。尚、第2図(B)では部分2Aに対応する部分の硬化が抑制されているかあるいは遅れている場合を例示する。

尚、加熱延伸については、フィルムの縦・横

のうち両方向に延伸する事が凹部形成効果には最もよいが、パターンが木目模様等でできている場合にはパターンの中のごくわずかな導管部分だけが凹部分となれば十分に意匠効果があり、この為には木目導管に直交する方向に1%以上、より好ましくは5%以上延伸すれば良い。又、加熱自己収縮で凸部を形成させる場合、特にパターンが木目模様で、杉や松の柾目模様の冬目部分が凸状の場合優れた意匠感が得られるが、この時柾目と直交する方向に1%以上、より好ましくは5%以上収縮する熱可塑性フィルムを使用すれば最適である。

かくして得られた化粧シートは、従来の紫外線硬化性樹脂を使用して同調エンボス加工を施した紫外線硬化樹脂層だけが凹あるいは凸となつたものに比べ、紫外線硬化性樹脂層とともに熱可塑性フィルムも凹あるいは凸となり凹凸効果に優れるほか、高価な紫外線硬化性樹脂をわずかに使用するだけで多量に紫外線硬化性樹脂を使用して凹凸を現出した従来の

方法と同様な効果を表現できる。

その他紫外線硬化性樹脂を塗布する基材が熱可塑性フィルムであり、現在の建材装飾用材料としては多量に製造使用されており安価なものであり、フィルムであるからウェーブ状部での大量生産加工が容易である。

以下、本発明の実施例を挙げて、さらに具体的に説明する。

#### <実施例 1>

第1図(A)において、 $0.15\text{mm}$ 厚さの薄色ポリ塩化ビニルシート1の片面に、木目印刷模様2を設け、特に紫外線硬化性樹脂の硬化を抑制する働きのある $\text{N}$ -ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩を5%含む諸屋インキ特製P.E.インキ(商品名)にて導管模様2Aを印刷し、下配組成の紫外線硬化性樹脂3を10g/㎡の量で塗布して積層体を作成した。次いで、紫外線を照射し、導管模様部2Aに対応する紫外線硬化性樹脂の硬化を抑制し、さらに150℃の状態にて木目導管模様に直交する方向に5%延伸し、次いで冷却したところ第1

図(B)に示す如く凹効果の高い化粧シートを得ることができた。

#### [紫外線硬化性樹脂]

ウレタンアクリレートオリゴマー	35重量部
ポリエステルアクリレートオリゴマー	15 "
トリメチロールプロパントリアクリレート	15 "
ヒドロキシエチルアクリレート	15 "
2-エチルヘキシルアクリレート	10 "
ベンゾフェノン	3 "
ベンゾインエーテル	3 "
ジエトキシアセトフェノン	3 "
メチルヒドロキノン	1 "

#### <実施例 2>

第2図(A)において、100℃に加熱した時横方向に5%~10%自己収縮する $0.15\text{mm}$ 厚さのポリ塩化ビニルシート1Aに杉の柾目模様2を印刷し、特に冬目部分2Aは陶和インキ工業所製化Xインキ(商品名)に2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンを5%混入したインキで印刷し、さらに紫外線硬化性樹脂(大日精化特製XD-15)3を7g/㎡

の厚さで均一に塗布して積層体を作成した。しかる後、紫外線を照射し、冬目模様部分2Aに対応する紫外線硬化性樹脂部分だけ硬化を抑制し、直ちに100℃に加熱したところ第2図(B)に示す如く、冬目部分が凸状となつた化粧シートが得られた。更に、その後凸部を完全に硬化させる為紫外線を照射した。

#### \*図面の簡単な説明

第1図(A)及び(B)並びに第2図(A)及び(B)は、本発明の製造法を説明するための模式断面図である。

1 ..... 熱可塑性フィルム

1A ..... 自己収縮性の熱可塑性フィルム

2 ..... 印刷模様

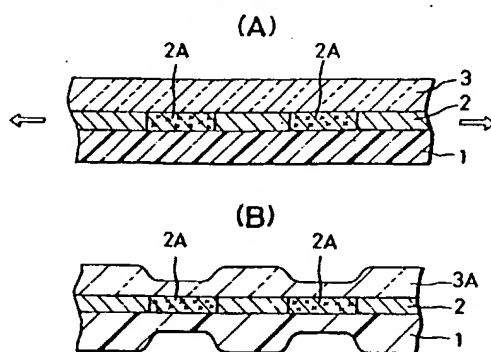
2A ..... 紫外線硬化性樹脂の硬化程度を変化させる薬剤を含有する印刷インキ及びまたは紫外線の照射効率を変化させる物質を含む印刷インキによるパターン層

3 ..... 紫外線硬化性樹脂

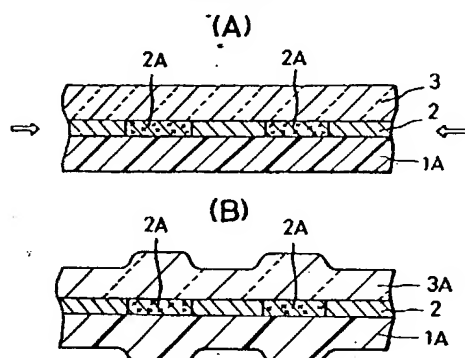
3A ..... 硬化した紫外線硬化性樹脂

代理人 弁理士 小 西 淳 夫

第1図



第2図



PTO 2004-0969

Japan Kokai

Japanese Patent Publication

Publication No.: 57-63288

**PRODUCTION METHOD OF COSMETIC SHEET HAVING SAME TONE EMOSS**

(Do cho enbosu o yusuru kesho shi-to no seizo ho)

Tomokazu Shirai et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington D.C.

December 2003

Translated by Schreiber Translations, Inc.



Country : Japan

Document No. : 57-63288

Document Type : Patent Publication

Language : Japanese

Inventor : Tomokazu Shirai et al

Applicant : Dainihon Printing Co.

IPC : B 41 M 1/24; 3/06; 3/18

Application Date : October 3, 1980

Publication Date : April 16, 1982

Foreign Language Title : Docho enbosu o yusuru kesho  
shi-to no seizo ho

English Title : Production method of cosmetic  
sheet having the same tone emboss

## Specification

## 1. Title of Invention

Production method of cosmetic sheet having same tone emboss

## 2. Scope of Patent Claims

- (1) The production method of a cosmetic sheet having the same tone emboss is characterized in that an ultraviolet hardened resin is coated on the thermoplastic film made up of more than 1 layer. Ultraviolet rays are radiated and the resin is hardened and a laminated sheet is obtained. By providing a pattern layer for the printing ink containing a substance that can change the radiation efficiency of the ultraviolet rays or a printing ink containing a chemical that can change the degree of hardening of the resin on the thermoplastic film surface that is in contact with the aforementioned resin, a part is produced which has different hardening degree but same tone as the pattern layer during the hardening of the resin as the ultraviolet ray is radiated. It is heat expanded or heat contracts after the ultraviolet radiation or at the same time as the ultraviolet radiation.

---

<sup>1</sup> the numbers in the margin indicate pagination in foreign text

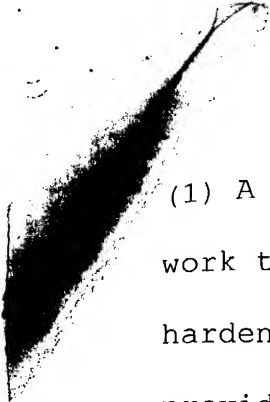
- (2) The production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss of Claim 1 in the Scope of Patent Claims is characterized in that chemical agents are added to change the degree of hardening in the aforementioned ultraviolet hardening resin, at least one of these can be used, the polymerization inhibiting agent, the polymerization promoting agent and the photo initiating agent.
- (3) The chemical agent used in the production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss of Claim 1 of the Scope of Patent Claims is used to change the degree of hardening of the aforementioned ultraviolet hardened resin, this is the polymerization promoting agent contained in the said resin or it is a suppressing agent for the photo initiating agent.
- (4) The aforementioned suppressing agent used in the production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss of Claim 3 of the Scope of Patent Claims is an acrylate containing a metal chelating agent, an organic acid or a carboxyl group.
- (5) The aforementioned metal chelating agent used in the production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss of Claim 4 of the Scope of Patent Claims is N - nitroso phenyl hydroxyl amine aluminum salt.

- (6) The aforementioned substance used for changing the radiation efficiency of the aforementioned ultraviolet ray in the production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss of Claim 1 of the Scope of Patent Claims is an ultraviolet ray interruption substance, an ultraviolet ray absorbent and an ultraviolet ray reflecting agent.
- (7) The aforementioned thermoplastic film is made from polyvinyl chloride resin and the ultraviolet hardened resin is made from urethane acrylate oligomer in the production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss as stated in any of the Claims from Claim 1 to Claim 6 of the Scope of Patent Claims. /2

3. Detailed explanation of the invention

The invention pertains to the production method of the cosmetic sheet having the same tone emboss.

It is particularly used to improve the comfortable feeling in furniture with uneven shape and bulky sizes to give the same emboss pattern in decorating materials used for upholstering and surfacing such as in interior decorating for beds and sofa used in homes. Conventionally, when this ultraviolet hardened resin is used for implementing the same tone emboss in the decorating material, the following means are used.'



(1) A pattern is provided on the substrate and a chemical agent work to change the degree of hardening in the ultraviolet hardened resin that is used. This ultraviolet hardened resin is provided to touch that surface. By radiating the ultraviolet rays on the surface, the part that is late in hardening becomes the concave pattern and the part that hardens early becomes the convex pattern, this method was disclosed in these Patents (Patent Publication No. 49 - 28262, Patent Publication No 49 - 35405, Patent Publication No. 50 - 19288, Patent Publication No. 48 - 8376, Patent Publication No. 52 - 6757).

(2) The ultraviolet ray hardened resin is coated on the substrate and the ultraviolet ray is radiated. A pattern layer is used to change the radiation efficiency of the ultraviolet ray. The part with different degree of hardening is provided, the same tone as in the pattern is obtained, this same tone embossing method was disclosed in these Patents (Patent Publication No. 49 - 29950, Patent Publication No. 51 - 33457, Patent Publication No. 47 - 35025, Patent Publication No. 51 - 111864, Patent Publication No. 52 - 145462).

(3) An ultraviolet hardened resin soaked with a chemical agent is used as the substrate and a pattern is provided. The ultraviolet hardened resin is coated from the top, the resin is formed with a partial pattern, this method is disclosed in (Patent Publication No. 53 - 17924).

However, in the methods of the aforementioned (1) - (3), the drawback is that a cosmetic sheet with excellent uneven effect cannot be obtained. The coating thickness of the ultraviolet hardened resin is thin so the methods for providing unevenness to the ultraviolet hardened resin body are ineffective. To improve this drawback, only a small amount of the expensive photo hardening resin is used. Also, as a result of the earnest research efforts of the inventor to produce the cosmetic sheet having the same tone emboss of high unevenness effect, the unevenness can be provided to the thermoplastic film and used as the ultraviolet hardening resin film. The coating thickness of the ultraviolet hardening resin is thin and an excellent cosmetic sheet with good unevenness can be realized, thus, the invention attained success.

That is, the gist of the invention is to offer a production method of a cosmetic sheet having the same tone emboss, it is characterized in that an ultraviolet hardened resin is coated on the thermoplastic film made up of more than 1 layer. Ultraviolet rays are radiated and the resin is hardened and a laminated sheet is obtained. By providing a pattern layer in the printing ink containing a substance that can change the radiation efficiency of the ultraviolet rays or a printing ink containing a chemical that can change the degree of hardening of the resin on the thermoplastic film surface that is in contact with the

aforementioned resin, a part is produced which has different hardening degree but same tone as the pattern layer during the hardening of the resin as the ultraviolet ray is radiated. It is heat expanded or heat contracts after the ultraviolet radiation.

The invention is explained in detail below.

First, a thermoplastic film that is made up of at least 1 layer is used to produce the cosmetic sheet according to the invention. A pattern layer is provided in the print ink containing a chemical agent for changing the degree of hardening in the ultraviolet ray hardening resin. A laminated sheet provided with the ultraviolet hardened resin layer is used and is placed on this pattern surface.

The examples of the thermoplastic film used here is the polyethylene type, the polypropylene type, the polyvinyl chloride type, the polyvinylidene chloride type, the polyvinyl acetate type, the polyvinyl alcohol type, the vinyl acetate type, the styrol type, the metacrylic type, the fluoride type, the polyamide type, the acetal type, the polycarbonate type resin and the fibrous type plastic can be used. The one that is most preferred is polyvinyl chloride resin. These examples can be used alone or combined together. In addition, the preferred thickness is in the range of 0.03 - 0.5 mm. In addition, the self contraction process that is performed will be explained in

detail later. The self contraction rate is above 1 % but it is preferred to be above 5%. /3

In addition, some chemical agents are used to change the degree of hardening in the ultraviolet hardening resin but the ones that are commonly used are given below.

The examples of the polymerization prohibition agent used as the aforementioned chemical agent is 2 - ethyl anthraquinone, beta - methyl anthraquinone, alpha - naphthoquinone, cetyl amine, lauryl amine, triethylene tetramine, N - phenyl diethanol amine, dicyclo hexyl amine, magnesium - N - nitroso - P - tris(hydroxy) amine, aluminum - N - nitroso phenyl amine, N - methyl diphenyl amine, stearyl amine, tri - n - butyl amine, N-N - di - n - butyl ethanol amine, trimethyl hydroquinone, methyl hydroquinone, hydroxy quinone - 4 - t - butyl catechol, phenyl hydrazine, methoxy hydroquinone, N - methyl diethanol amine, N-N - dimethyl benzyl amine, 4 - t - butyl catechol, P - nitroacetophenon, homocatechol, 1,2,4 - trihydroxy benzene can be used. Also, the polymerization promoting agent used as the chemical agent are for example, the amine compound such as tri (mono, di) ethanol amine, Michler's - ketone group, ethyl - 4 - dimethyl amino benzoate, 2 - (dimethyl amine) ethyl benzoate. In addition, the photo initialization agent used as the chemical agents are the ionic compound, the azo compound, the organic peroxide, the coloring agent and the carbonyl compound. That



is, benzoyl alkyl ether, benzophenon, benzyl, Michler's ketone, methyl, orthobenzoyl benzoate, chloro thioxatone, 2,2 - diethoxy acetone phenon, 2 - methyl thioxatone, 2,2 - dimethoxy, 2 - phenyl aceto phenone, 2 - isopropyl oxyxanthane. Also, when the ultraviolet hardened resin contained the polymerization promoting agent or the photo initiating agent, it is preferred that the suppressing agent for these polymerization promoting agent and photo initiating agent are used as the aforementioned chemical agent. Here, the suppressing agent for the photo polymerization promoting agent and the photo polymerization initiating agent can be used as the stabilizing agent in the ultraviolet hardened resin, it has been mixed with a lot of the said photo polymerization initiating agent and the photo polymerization promoting agent. It is effective with the acrylate containing the carboxyl group, an organic acid and the metal chelating agent to realize the above effects. The content of the acrylate containing the carboxyl group must be 5 - 50 wt. pts. to 100 wt. pts of the ultraviolet ray hardened resin. The effect is small when mixed in a small amount in the print ink. 0.01 - 10 wt. pts of the organic acid such as the carboxylic acid must be added to 100 wt. pts. of the ultraviolet ray hardening resin. If it is not in this ratio, it is extremely difficult to used the print ink and the effect of the invention cannot be realized. The most effective suppressing agent is the

use of the metal chelating agent. It is used in the content of 0.001 - 5 wt. pts. to 100 wt. pts. of the ultraviolet ray hardened resin but preferably at the range of 0.005 - 1 wt. pts. for it to be effective. It is mixed in a proportion of 0.1 - 10 % of the total ink in the print ink but preferably at 1 - 5 %. The hardening of the ultraviolet ray hardened resin can be controlled remarkably well when it contained the photo polymerization initiating agent and the photo polymerization promoting agent.

The examples of the metal chelating agent are such as citric acid, succinic acid, malonic acid, citraconic acid, tartaric acid, butyric acid, iso-succinic acid, pyruvic acid, glycolic acid, the aliphatic group of carboxylic acid such as thioglycolic acid, diglycol acid, salithyl acid, Mandelic acid, benzoic acid, salithyl aldehyde, the aromatic group of carboxylic acid such as chromotropic acid, g - oxy quinoline, acetyl acetone, dimethyl glyoxium, 1,10 - phenantroline and its derivatives, benzoyl acetone, 2, 2' - pyperidyl, dimethyl dithiocarbamic acid. 1 or 3 or more types of the above can be combined together. In addition, N - nitroso phenyl hydroxy amine aluminum phenyl hydroxyl amine aluminum salt can be used. It is stable to be used as the printing ink.

Also, instead of using the chemical agent to change the degree of hardening in the ultraviolet ray hardening resin, the

pattern is formed with an ink containing the substance that can change the radiation efficiency of the ultraviolet radiation. An example of this substance is the carbon black used as the ultraviolet ray interruption substance. This substance has the power to reduce the comparatively bright color such as in the protein. The examples of the ultraviolet ray absorbent is benzophenon group, the benzothiazole group that can absorb the wavelength in the ultraviolet ray range. Also, an example of the ultraviolet ray reflective agent is metal or alloy or fluorescent light enhancing agent such as aluminum, zinc, stainless steel, etc. The above chemical agent is combined with the ultraviolet hardening resin, an excellent effect can be obtained. /4

An example of the means to provide the pattern to the thermoplastic film in the printing ink containing the substance or the chemical agent is by silk screen printing, offset printing, gravure printing and flexo printing.

Also, an example of the ultraviolet ray hardening resin used in the invention is acid remainder group, the Cinnamiriden remainder group, alpha,beta - unsaturated ketone remainder group, the cumarine remainder group, anthracene remainder group, the benzophenon remainder group, the stillbene remainder group that are the photosensitive group. The cross linking and the insoluble reactions are generated by the photo dimerization

reaction of these groups, the photo dimerization type resin group is formed. The change in the solubility such as the photodecomposition of the benzoyl remainder group, the dithiocarbament remainder group, the acide remainder group, the quinone diacide remainder group. Also, the photodecomposed type resin that is made insoluble with the cross linking constitution in a coupling reaction and the reaction introducing into a double bond or the hydrogen extraction reaction. The polymerization with the use of the addition polymerization reaction of active hydrogen in the vinyl group, the photo initiation polymerization of the epoxy group, the polymerization of the photo radicals in the vinyl group, the allyl group and the acrylonitrile groups. (refer to Fine Chemical Journal, Vol 7 (No. 23) 1978, 12, Published by 1 CMC Co.)

Among these ultraviolet ray hardening resin groups, when the polyvinyl chloride thermoplastic film is used, the bonding is good. The photo polymerized type resin type used as one component in the urethane acrylate oligomer is preferred. The preferred chemical agent used to change the degree of the hardening of this resin is the chelating agent and the organic acid is also effective. In particular, an example that is preferred is the N - nitroso phenyl hydroxyl amine aluminum salt of the chelating agent. Furthermore, the coating amount of the

ultraviolet ray hardened resin in the invention is preferred in the range of 3 - 2.5 g/m<sup>2</sup>.

Here, the unevenness is formed according to the invention, the hardening of the ultraviolet ray hardened resin can be controlled to the same tone as the pattern, it is heat expanded or heat contracted according to the following actions.

- (1) According to figure 1(A), a certain print model 2 is provided on the thermoplastic film 1. A part 2A of this said model is radiated and the degree of hardening of the ultraviolet ray hardening resin 3 is changed by a printing ink containing the substance to change the radiation efficiency of the ultraviolet ray or the print ink contains a chemical for changing the degree of hardening of the resin. In addition, the ultraviolet ray is radiated on the lamination containing the coating of ultraviolet ray hardened resin 3. This is heat expanded as shown in figure 1(B). The hardening of the ultraviolet ray hardened resin layer 3 is controlled or the hardening of the resin is delayed so that thermoplastic resin film becomes the concave part from the other part. Furthermore, the hardening of the part corresponding to the part 2A as shown in figure 1(B) is controlled or is delayed.
- (2) As shown in figure 2(A), the print model 2 is provided on the thermoplastic film 1A that is self shrinking after

radiation. A part 1A of this said model is radiated and the degree of hardening of the ultraviolet ray hardening resin 3 is changed by a printing ink containing the substance to change the radiation efficiency of the ultraviolet ray or the print ink contains a chemical for changing the degree of hardening of the resin. In addition, the ultraviolet ray is radiated on the lamination containing the coating of ultraviolet ray hardened resin 3. This is heat expanded as shown in figure 2(B). The hardening of the ultraviolet ray hardened resin layer 3 is controlled or the hardening of the resin is delayed so that thermoplastic resin film becomes the concave part different from the other part. Furthermore, the hardening of the part corresponding to the part 2A as shown in figure 2(B) is controlled or is delayed. /5

Furthermore, during the heat expansion, both directions, the width and length of the film expands so the concave part can be formed effectively. When the pattern is the model shown, sufficient concave parts can be obtained, more than 1 % expand in the perpendicular but the expansion is more preferable at more than 5 %. Also, when the convex part is formed by the self heat shrinking, good convex part can be obtained. The expansion

in the perpendicular direction is more than 1 % but it is preferred that the expansion to be above 5%.

In addition, the cosmetic sheet that is obtained is compared with the ultraviolet ray hardened resin obtained according to the conventional method where only the ultraviolet ray hardened resin layer has the concave or the convex part, it was found to be more effective than the thermoplastic film and the ultraviolet ray hardened resin consists of the concave and convex parts. In addition to the excellent concave and convex effect, an expensive ultraviolet ray hardening resin does not have to be used in a large amount to realize the unevenness, the same effect can be obtained as the conventional method.

The material that is coated on the ultraviolet ray hardened resin is the thermoplastic film so this material can be used to upholster furniture and can be produced in a large scale production easily and inexpensively.

Some implementation examples are given below to further explain the invention.

[Implementation example 1]

In figure 1(A), a printing pattern 2 is provided on the side surface of the colored polyvinyl chloride sheet 1 of thickness 0.15 mm. In particular, N - nitroso phenyl hydroxy amine aluminum salt work to control the hardening of the ultraviolet ray hardening resin. Introduction tube model 2A is

printed with the FEX ink (trade name) made by Star Ink, the ink contained 5% of the above salt. The ultraviolet ray hardened resin 3 of the composition shown below is coated at an amount of 10 g/m<sup>2</sup>, a laminate is produced. Next, the ultraviolet ray is radiated, the hardening of the ultraviolet ray hardened resin is controlled according to the introduction tube model part 2A. In addition, it is stretched to 5% in the direction directly intersecting this tube model in the 150 degree C state. Then, after cooling, a cosmetic sheet can be obtained with high concave effect as shown in figure 1(B).

[The ultraviolet ray hardened resin]

Urethane acrylate oligomer	35 wt. pts.
Polyester acrylate oligomer	15 "
Trimethylol propane triacrylate	15 "
Hydroxy ethyl acrylate	15 "
2 - ethyl hexyl acrylate	10 "
benzophenon	3 "
Benzoin ether	3 "
Diethoxy acetophenone	3 "
Methyl hydroxy quinone	1 "

[Implementation example 2]

In figure 2(A), the shape 2 is printed on the polyvinyl sheet 1A of thickness 0.15 mm after it has shrunk into 5 % - 10 % in the clockwise direction and heated to 100 degree C. In



particular, the shape 2A is printed with ink mixed in with 5% of the 2,2' - dihydroxy - 4', 4' - dimethoxy benzophenon, this ink is made by Showa (Co.) Ink, this ink is called Industrial chemical ink (trade name). In addition, the ultraviolet ray hardened resin (XD - 15 made by Dainihon Chemical (Co.) 3 is coated to a uniform thickness of 7 g/m<sup>2</sup>. Then, the ultraviolet ray is radiated. The hardening of the ultraviolet ray hardening resin part is controlled according to the model part 2A. That is, as shown in figure 2(B), it is heated to 100 degree C. A cosmetic sheet is obtained with that part becoming convex. In addition, since ultraviolet ray is radiated on, that convex part is completely hardened.

Brief explanation of the diagram

Figure 1 (A) and (B) and figure 2 (A) and (B) are the cross sections for explaining the production method of this invention.

1 - thermoplastic film

1A - Self contraction thermoplastic film

2 - ink model

2A - the printing ink containing the chemical agent for changing the degree of hardening in the ultraviolet ray hardening resin or the pattern layer according to the printing ink that contained the substance to change the radiation efficiency of the ultraviolet ray

3 - ultraviolet ray hardening resin

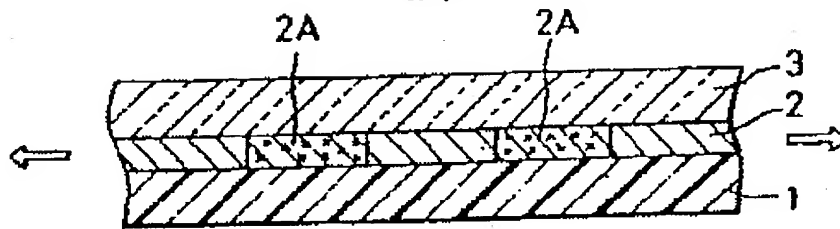
3A - hardened ultraviolet ray hardened resin

Agent: Patent Attorney

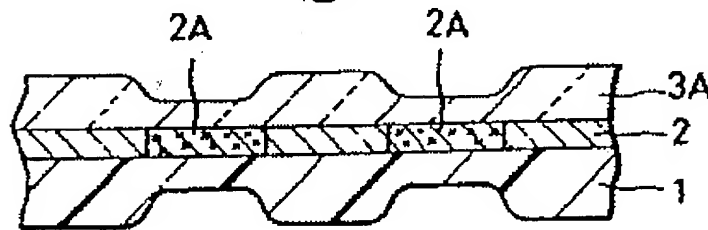
/6

第1図

(A)

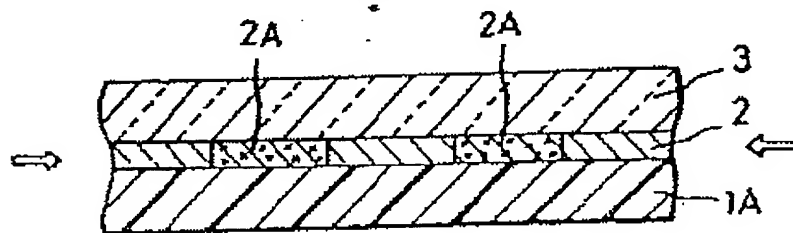


(B)



第2図

(A)



(B)

